

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(2) Offenlegungsschrift
(10) DE 199 19 881 A 1

(5) Int. Cl. 7:
B 01 D 69/00
B 01 D 67/00
B 01 D 61/00
H 01 M 8/00

(21) Aktenzeichen: 199 19 881.0
(22) Anmeldetag: 30. 4. 1999
(43) Offenlegungstag: 2. 11. 2000

(71) Anmelder:
Universität Stuttgart, 70174 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:
Häring, Thomas, 70619 Stuttgart, DE; Kerres,
Jochen, 70199 Stuttgart, DE; Ullrich, Andreas,
73734 Esslingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Organisch-Anorganische Komposites und Kompositmembranen aus Ionomeren oder Ionomerblends und aus Schicht- oder Gerüstsilikaten

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Komposit oder eine Kompositmembran aus einem Ionomeren und einem anorganischen Schicht- oder Gerüstsilikat.

Dabei kann das Ionomer sein:

- (a) ein Kationenaustauscherpolymer
- (b) ein Anionenaustauscherpolymer
- (c) ein Polymer, das auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppierungen als auch Kationenaustauschergruppierungen enthält;
- (d) ein Blend aus (a) und (b), wobei das Mischungsverhältnis von 100% (a) zu 100% (b) reichen kann. Der Blend kann ionisch und noch kovalent vernetzt sein.

Dabei kann die anorganische Komponente aus der Gruppe der Schicht- oder Gerüstsilikate sein. Allgemein sind die Bentonite und Zeolithen, im Speziellen Montmorillonit bevorzugt. Das Mischungsverhältnis Ionomer/Bentonit reicht dabei von 99/1 zu 20/80.

Des Weiteren ist Gegenstand dieser Erfindung die Anwendung der Komposites/Kompositmembranen:

- als Protonenleiter in Membranbrennstoffzellen (H_2 -Brennstoffzellen PEFC, Direktmethanolbrennstoffzellen DMFC) im Temperaturbereich weit über 100°C,

- in (Elektro)membrantrennverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion und in Mikro- und Ultrafiltration insbesondere wegen ihrer Antifoulingeigenschaften.

- als katalytische Membranen in Katalysator-Membran-Reaktoren.

DE 199 19 881 A 1

DE 199 19 881 A 1

DE 199 19 881 A 1

Beschreibung

Stand der Technik

5 Ionomer(blend)membranen finden Verwendung in vielen Prozessen, so zum Beispiel in Membranbrennstoffzellen, in der Elektrodialyse, in der Diffusionsdialyse, in der Elektrolyse (PEM-Elektrolyse, Chlor-Alkali-Elektrolyse) oder bei elektrochemischen Prozessen.

Nachteil der verfügbaren Membranen ist jedoch, daß ihre Protonenleitfähigkeit im Temperaturbereich über 100°C in den meisten Fällen aufgrund Membranaustrocknung stark abnimmt. Der Temperaturbereich über 100°C ist jedoch für 10 die Brennstoffzellenanwendung von Ionomermembranen sehr interessant, da über 100°C die Temperatursteuerung der Brennstoffzelle stark vereinfacht ist und die Katalyse der Brennstoffzellenreaktion wesentlich verbessert ist (Überspannungen verringert, keine CO-Beladung mehr, die den Katalysator vergiften könnte).

15 Nur wenige Beispiele für Membranen, die auch über 100°C noch eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen, sind aus der Literatur bekannt, so zum Beispiel Poly(phenylene) mit Carbonyl-1,4-phenylen-oxyphenyl-4-Sulfonsäure-Seitengruppen. Die Protonenleitfähigkeit dieser Membranen nimmt jedoch oberhalb 130°C auch stark ab, und der Grund für die gute Protonenleitfähigkeit zwischen 100 und 130°C ist auch nicht klar.

Aus jüngster Zeit stammt eine Veröffentlichung, in der die DMFC-Anwendung von mit Silicalit gefüllten Nafion-Membranen beschrieben ist [Direct Electrochemical Oxidation of Methanol and Ethanol in solid Polymer Fuel Cell based on a Composite Electrolyte Membrane. P. L. Antonucci, A. S. Arico, E. Ramunni and V. Antonucci; 9 th International Conference on solid State Protonic Conductors; Bled, Slovenia, 1998; S. 187–188].

20 Die Membranperformance war auch bei 150°C noch sehr gut, was auf die wasserspeichernden Eigenschaften von Silicalit zurückzuführen ist.

Der Vorteil der erfundungsgemäßen Kompositmembran ist die Einlagerung der organischen Komponente, insbesondere von protonierten Stickstoffbasen in die Kavitäten der Schicht- und Gerüstsilikate, was eine weitere Vernetzungskomponente darstellt. Des Weiteren ermöglicht die gezielte Einlagerung von Kationen oder Metallhydroxiden mit nachfolgender Sinterung zu Metalloxiden die lewissauren Eigenschaften und Größe der Kavitäten der Membranen in einem weiten Bereich zu variierten.

Der Nachteil der mit Silicalit (Aerosil ist hochdisperse Kieselsäure) gefüllten Nafionmembran aus der oben genannten Veröffentlichung ist, daß sie nicht in der Lage ist Zwischenschichtwasser zu halten. Des Weiteren ist die Intercalation nahturmäßig von vorneherein ausgeschlossen.

30 Schichtsilicate (Tonminerale) und Zeolithe haben einige interessante Eigenschaften:

– sie sind in der Lage, Hydratwasser bis 250°C zu halten.[3]
– in diese Stoffe können zusätzlich Metallkationen und Metalloxide eingelagert werden, wodurch eine intrinsische Protonenleitfähigkeit induziert wird nach dem allgemeinem Schema: $M^{n+}(H_2O) \rightarrow (M-OH)^{(n-1)+} + H^+$ [Zeolite, clay and heteropoly acid in organic reactions, Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka; 1992; Weinheim, VCH-Verlag, S. 26].
– die Schichtsilicate, die lewissaure Kavitäten aufweisen, können durch Säure-Base-Wechselwirkung mit den basischen Gruppen von basischen Polymeren interkalieren [Kunststoffnanokomposite, Symposium: Von der Invention zur Innovation, Publikation zum Symposium des Fonds der Chemischen Industrie am 6. Mai 1998 in Köln].

40 Aufgrund dieser Eigenschaften wurden bereits einige Typen von Schichtsilicat/Polymer-Kompositen synthetisiert. So haben Mühlhaupt et al. Kompositen aus Montmorillonit und Polypropylen, Montmorillonit und Polyamid, und Montmorillonit und Plexiglas hergestellt. Bei diesen Kompositen wird z. B. das Plexiglas durch die Mischung mit MontmorillonitMM schwerentflammbar, da die eingeschlossenen Schichtsilicate Barrieren für die bei der Verbrennung entstehenden Pyrolysegase darstellen.

Erfindungsbeschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Komposit oder eine Kompositmembran aus einem Ionomeren und aus einem 50 Schicht- oder Gerüstsilikat.

Dabei kann das Ionomer sein:

(a) ein Kationenaustauscherpolymer (mit den Kationenaustauschergruppen $-SO_3M$, $-COOM$, $-PO_3M_2$, $-B(OM)_2$ ($M = H$, 1-wertiges Metallkation wie z. B. Li, Na, K, Cs, Rb, Ag), wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Kationenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Kationenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein;
(b) ein Anionenaustauscherpolymer (mit den Anionenaustauschergruppen $-NR_3^+$ ($R = H$, Alkyl, Aryl), Pyridinium PyrR $^+$, Imidazolium ImR $^+$, Pyrazolium PyrazR $^+$, Triazolium TriR $^+$ und andere organische basische aromatische und/oder nichtaromatische Gruppierungen ($R = H$, Alkyl, Aryl), wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Anionenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Anionenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein;
(c) ein Polymer, das auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppierungen aus (a) als auch Kationenaustauschergruppierungen aus (b) enthält;
(d) ein Blend aus (a) und (b), wobei das Mischungsverhältnis von 100% (a) zu 100% (b) reichen kann. Der Blend kann dabei zusätzlich zur ionischen Vernetzung noch kovalent vernetzt sein.

Dabei kann der anorganische aktive Füllstoff sein:
Allgemein ein Schicht- oder Gerüstsilikat, bevorzugt ein Stoff aus der Gruppe der Bentonite (Tonminerale) und Zeo-

DE 199 19 881 A 1

lithe; im Besonderen Montmorillonit (mm), aber auch Klinoptilolit als ein Vertreter der natürlichen Zeolithe.

Das Mischungsverhältnis Ionomer/Bentonit reicht dabei im Allgemeinen von 99/1 zu 20/80, im Besonderen von 98/2 zu 80/20.

Es wurden nun überraschende Eigenschaften der erfindungsgemäßen Komposite festgestellt:

- die Komposites weisen auch bei Temperaturen von weit über 100°C hervorragende Ionenleitfähigkeiten auf. Speziell die Protonenleitfähigkeiten der Komposites sind in diesem Temperaturbereich noch sehr gut, was zum einen auf die wasserspeichernden Eigenschaften der Tonmineralien und zum anderen auf eine Eigenprotonenleitfähigkeit der Tonmineralien zurückzuführen ist. Die guten Protonenleitfähigkeiten erlauben den Einsatz dieser Komposites in Membranbrennstoffzellen im oben angeführten Temperaturbereich.
- durch die Kavitäten bildenden Silikate wird die chemische, mechanische und thermische Stabilität der Kompositmembranen signifikant erhöht, da die Polymermoleküle und die Tonmineralien bzw. Zeolithe in den Kavitäten miteinander wechselwirken können. Insbesondere basische Polymere und basische Polymerkomponenten enthaltende Ionomerblends können durch Wechselwirkung der basischen Gruppen in die lewissäuren Kavitäten der Silicate intercalieren, wodurch eine ionische Vernetzung zwischen dem sauren Silikat und der basischen Polymerkette gebildet wird, die je nach System pH-unabhängig ist, was zu einer Erhöhung der mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität beiträgt, insbesondere wenn die Kompositmembranen in stark saurem oder stark basischem Medium eingesetzt werden.
- beim Einsatz in DMFC zeigen die erfindungsgemäßen Kompositmembranen eine verringerte Methanolpermeabilität und Gasquerdiffusion über die Membran. Dabei kann die Methanolpermeabilität und Permselektivität der Membran gezielt eingestellt werden durch:
 - die Art des Schicht-/Gerüstsilikates;
 - den Massenanteil des Silikats im Komposit;
 - gezielten Einbau von Spacermolekülen und bifunktionellen Molekülen in die silikatischen Kavitäten. Die Art und Stärke der Wechselwirkung der Spacermoleküle mit den Permeatmolekülen hängt dabei von der Art ihrer nach außen zeigenden funktionellen Gruppen und von der Art der funktionellen Gruppen der Permeatmoleküle ab. Man koppelt z. B. cinc Aminosulfonsäure oder Aminocarbonsäure mit der Aminfunktion im Austausch gegen Alkalibentonit an die Bentonitoberfläche. Die zweite funktionelle Gruppe steht für die Reaktion mit Polymeren oder in Elektromembranverfahren zum Protonentransport zur Verfügung.
- die erfindungsgemäßen Membranen weisen gegenüber herkömmlichen Ionomermembranen ein stark verringertes Fouling (mikrobieller Angriff der Ionomermembranen durch Pilze und Bakterien) auf, und dies bereits bei Gehalten von 2-5% des Silikatsan Tonmineral (Montmorillonit) in der Ionomermembran. Für diese Eigenschaft sind die im Komposit eingemischten Tonmineralien verantwortlich. Es ist schon lange bekannt, daß Tonmineralien dadurch als Bodenverbesserer wirken, daß sie den mikrobiellen Abbau, insbesondere durch Pilze stark verlangsamen. Es ist überraschend, daß diese Eigenschaft der Tonmineralien auch in tonmineralhaltigen Membranen zum Tragen kommt. Wegen dieser Eigenschaft der erfindungsgemäßen Kompositen ist ihre Anwendung in Membrantrennverfahren im Wasser- und Abwasserbereich möglich und auch in jeder weiteren gemäßigten oxidierenden aktiven Umgebung, die beispielsweise Hydroxylradikale und/oder Wasserstoffperoxid enthält.
- die katalytischen Eigenschaften der silicatischen Lewissäuren, aus denen die erfindungsgemäßen Tonmineralien bestehen, können auch in den erfindungsgemäßen Kompositen ausgenutzt werden (Beispiele für katalytische Eigenschaften von MM etc. bringen).

Anwendungsbeispiele

1. Sulfonierte Polyetheretherketon (Sulfonierungsgrad 70%) wird mit 5% Gew. Montmorillonit in DMAc gelöst und zu einer nach dem Abdampfen des Lösungsmittel 50 µm dicken Membran gezogen. Diese Membran wird in Pilzkontaminiertes wässriges Medium gegeben. Es ist kein Pilzbefall feststellbar. Die Kontrolle ohne Montmorillonit wird stark bewachsen und angegriffen.

2.a) Sulfonierte Polysulfon in der Salzform und Polyvinylpyridin wird in einem Verhältnis gemischt, daß man als Endkapazität 1 Milliäquivalent [H⁺] je Gramm Gesamtmasse erhält. Beide Polymere werden in DMAc gelöst und zu einer Membran verarbeitet.

Der spezifische Widerstand, der so erhaltenen Membran beträgt 33 [Ohm × cm].

b) Der gleichen Mischung wie in 2.a. wird zusätzlich noch 8 Gew.-% aktivierter Montmorillonit zugesetzt und wie 2.a zu einer Membran verarbeitet. Der spezifische Widerstand beträgt 27,7 [Ohm × cm].

3. Polybenzimidazol in DMAc gelöst, wird einmal mit 10 Gew.-% aktiviertem Montmorillonit versetzt und als Kontrolle ohne das Schichtsilikat. Beide Mischungen werden je zu einer Membran verarbeitet und mittels Impedanzspektroskopie die Widerstände bestimmt.

Ohne das Schichtsilikat beträgt der Widerstand 588 [Ohm × cm] mit Schichtsilikat 276 [Ohm × cm].

Patentansprüche

1. Protonenleitender Komposit, enthaltend eine Säure und/oder eine organische Base und ein Schicht-/Gerüstsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Säure-Base-Anteils zu 1 bis 99 Gew.-% und das Schicht-/Gerüstsilikat zu 99 bis 1 Gew.-% enthalten ist und der Protonenleiter in einem Temperaturbereich bis 400° thermisch stabil ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Kompositen und Kompositblendmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß die

DE 199 19 881 A 1

Lösung eines Ionomers oder die Lösung der Vorstufe des Ionomers mit einem Schicht- oder Gerüstsilikat oder einer Mischung aus beiden gemischt wird und aus der erzeugten Suspension das Lösungsmittel verdampft wird.
Dabei kann das Ionomer sein:

5 (a) ein Kationenaustauscherpolymer (mit den Kationenaustauschergruppen $-SO_3M$, $-COOM$, $-PO_3M_2$ mit $M = H$ oder einem 1-wertigen Metallkation); wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Kationenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Kationenaustauschergruppen modifiziert sein kann; das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen Polyanilin oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

10 (b) ein Anionenaustauscherpolymer (mit den Anionenaustauschergruppen $-NR_3^+$ ($R = H$, Alkyl, Aryl), Pyridinium PyrR $^+$, Imidazolium ImR $^+$, Pyrazolium PyrazR $^+$, Triazolium TriR $^+$ und andere organische basische aromatische und/oder nichtaromatische Gruppierungen ($R = H$, Alkyl, Aryl), wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Anionenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Anionenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen Polyanilin oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

15 (c) ein Polymer, das auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppierungen aus (a) als auch Kationenaustauschergruppierungen aus (b) enthält; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polyanilin, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

20 (d) ein Blend aus (a) und (b), wobei das Mischungsverhältnis von 100% (a) zu 100% (b) reichen kann. Der Blend kann dabei zusätzlich zur ionischen Vernetzung noch kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen, Polyanilin oder eine beliebige Mischung der Genannten sein:

25 Dabei kann die Vorstufe des Ionomers sein:

(a) die Vorstufe eines Kationenaustauscherpolymers

30 (a1) ein Polymer mit $COHal-$, $CONR_2-$ oder $COOR$ -Gruppen ($R = H$, Alkyl, Aryl, Hal = F, Cl, Br, I)

(a2) ein Polymer mit SO_2Hal- , SO_2NR_2- oder SO_2OR -Gruppen ($R = H$, Alkyl, Aryl, Hal = F, Cl, Br, I)

(a3) ein Polymer mit PO_3Hal_2- , $PO_3(NR_2)_2-$ oder $PO_3(OR)_2$ -Gruppen ($R = H$, Alkyl, Aryl, Hal = F, Cl, Br, I)

35 (b) die Vorstufe eines Anionenaustauscherpolymers (mit den Gruppen $-NR_2$ ($R = H$, Alkyl, Aryl), Pyridyl Pyr, Imidazolyl Im, Pyrazolyl Pyraz, Triazolyl Tri und/oder anderen organischen basischen aromatischen und/oder nichtaromatischen Gruppierungen ($R = H$, Alkyl, Aryl)).

Dabei kann die anorganische Komponente ein Schichtsilikat oder ein Gerüstsilikat oder eine beliebige Mischung aus beiden sein.

35 3.a) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Gruppe der Schichtsilikate (Phyllosilicate) die Gruppe der Bentonite allgemein und besonders die Montmorillonit/Beidellit-Reihe, speziell Montmorillonit bevorzugt wird.

b) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß pillartige Schichtsilikate verwendet werden.

40 4.a) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Gruppe der Gerüstsilikate (Tectosilicate), die Gruppe der Zeolithe allgemein und besonders Klinoptilolith bevorzugt wird.

b) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß pillartige Gerüstsilikate (Abb. 1: Herstellung von pillartierten Schichtsilikaten) verwendet werden.

45 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl natürliche als auch synthetische Schicht- und Gerüstsilikate verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Komponente Imidazol-, Vinylimidazol-, Pyrazol-, Oxazol-, Carbazol-, Indol-, Isoindol-, Dihydrooxazol-, Isooxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Isothiazol-, Benzoimidazol-, Imidazolidin-, Indazol-, 4,5-Dihydropyrazol-, 1,2,3-Oxadiazol-, Furazan-, 1,2,3-Thiadiazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,2,3-Benzotriazol-, 1,2,4-Triazol-, Tetrazol-, Pyrrol-, Anilin-, Pyrrolidin- oder Pyrazolgruppen enthält.

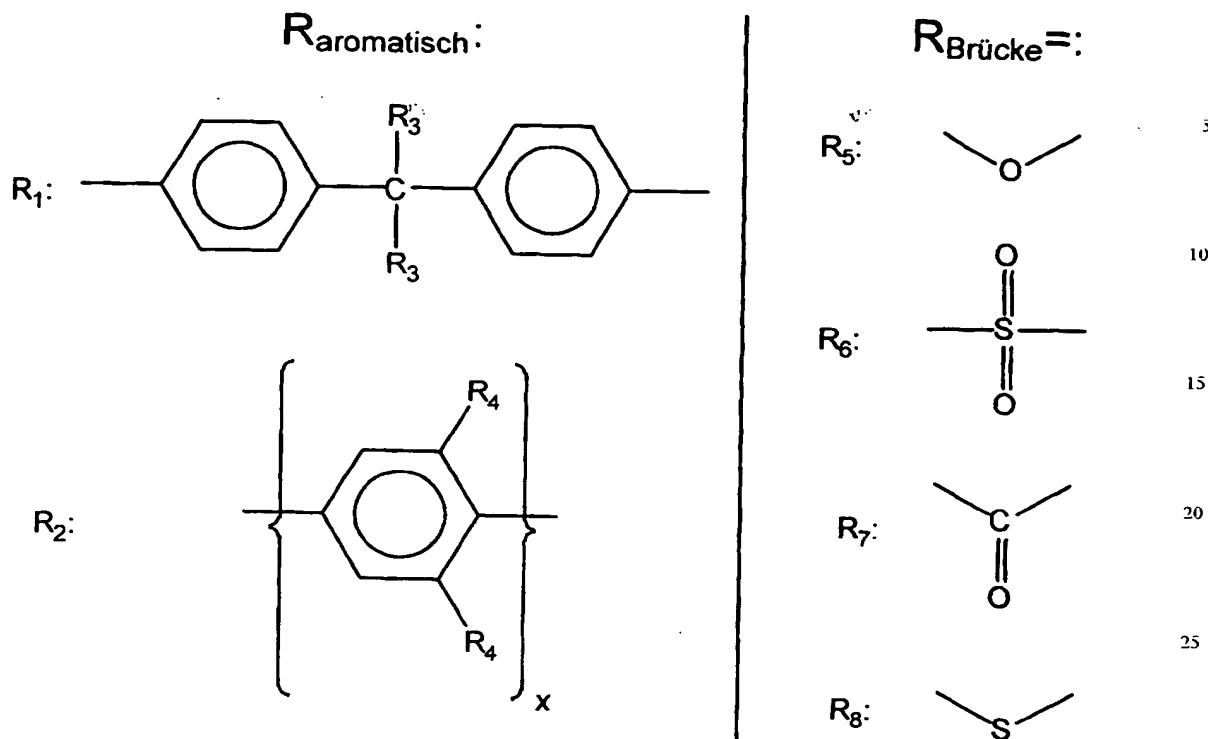
50 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ionomere Säure-Base-Blends (d) und als Tonmineral Montmorillonit sowohl synthetischen als auch natürlichen Ursprungs bevorzugt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ionomere Säure-Base-Blends (d) und als Zeolith Klinoptilolith bevorzugt wird.

55 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerrückgrat des sauren Polymers aus der Gruppe der Aryl-Hauptkettenpolymere ausgewählt ist. Die möglichen Bausteine der Aryl-Hauptkettenpolymere sind:

60

65



Mögliche, aus den Bausteinen aus Anspruch 9 zusammengesetzte Arylhauptkettenpolymere sind:

- Poly(etheretherketon) PEEK Victrex® ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₇]_n; x = 1, R₄ = H),
- Poly(ethersulfon) PSU Udel® ([R₁-R₅-R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x = 1, R₄ = H),
- Poly(ethersulfon) PES VICTREX® ([R₂-R₆-R₂-R₅]_n; R₂: x = 1, R₄ = H),
- Poly(phenylsulfon) RADEL R® ([R₂-R₅-R₂-R₆-R₂]_n; R₂: x = 2, R₄ = H),
- Polyetherethersulfon RADEL A® ([R₅-R₂-R₅-R₂-R₆]_n; [R₅-R₂-R₆-R₂]_m; R₂: x = 1, R₄ = H, n/m = 0,18),
- Poly(phenylensulfid) PPS ([R₂-R₈]_n; R₂: x = 1, R₄ = H)
- Poly(phenylenoxid) PPO ([R₂-R₅]_n; R₄ = CH₃)

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerrückgrat des basischen Polymers aus der Gruppe der Aryl-Hauptkettenpolymere (Anspruch 9) oder aus der Gruppe der Hetaryl-Hauptkettenpolymere ausgewählt ist. Die möglichen Bausteine der Hetaryl-Hauptkettenpolymere sind:

30

35

40

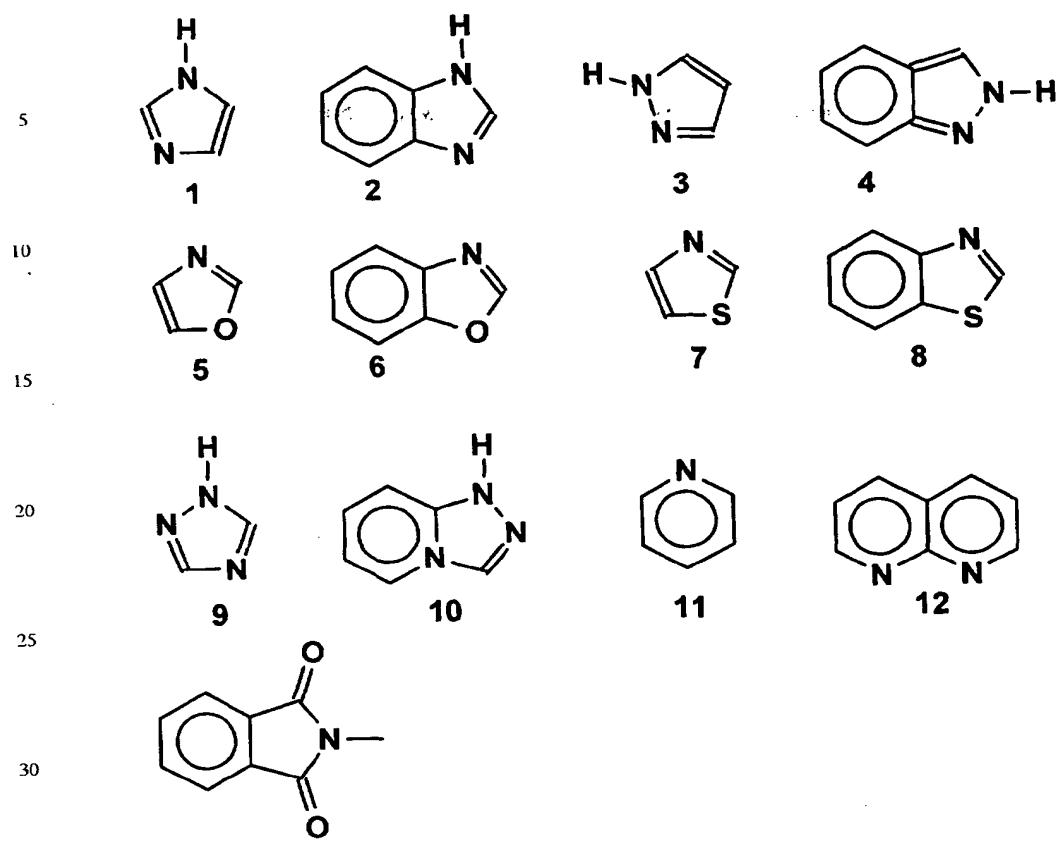
45

50

55

60

65



Bausteine von Hetarylpolymeren (1 Imidazol, 2 Benzimidazol,
 3 Pyrazol, 4 Benzopyrazol, 5 Oxazol, 6 Benzoxazol, 7 Thiazol,
 8 Benzothiazol, 9 Triazol, 10 Benzotriazol, 11 Pyridin, 12 Bipyridyl,
 13 Phtalsäureimid)

Als erfindungsgemäße Hetarylpolymere kommen folgende Polymere in Frage

- Polyimidazole, Polybenzimidazole
- Polypyrazole, Polybenzpyrazole
- Polyoxazole, Polybenzoxazole
- Polythiazole, Polybenzthiazole
- Polythiophene, Polybenzthiophene
- Polypyridine
- Polyimide

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Säure-Base-Blends saure Polymere aus Anspruch 9 (mit basischen Polymeren aus Anspruch 10 und Anspruch 6) kombiniert werden.

12. Nicht ionisch leitende Komposites und Kompositblendmembranen, erhältlich aus den in den Ansprüchen 1 bis 11 verwendeten Grundpolymeren zu 20 bis 98 Gew.-% und Schicht-/Gerüstsilikaten zu 2 bis 80 Gew.-% zur Verwendung in Membranen und Membrantrennverfahren.

13. Komposites und Kompositblendmembranen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Membranbrennstoffzellen (H_2 -Brennstoffzellen oder Direktmethanolbrennstoffzellen) bei Temperaturen von $-40^{\circ}C$ bis $200^{\circ}C$ eingesetzt werden.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Komposites und Kompositblendmembranen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in (Elektro)membrantrennverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie in der Umkehrosmose eingesetzt werden.

15. Komposites und Kompositblendmembranen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als katalytische Membranen oder in Membranreaktoren eingesetzt werden.

16. Komposit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Beschichten von flächigen Gebilden, insbesondere Membranen, Folien und Elektroden.

17. Verfahren zur Herstellung eines Komposites nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente und die erfindungsgemäße silikatische Komponente bei Temperaturen von $-40^{\circ}C$ bis $300^{\circ}C$ in einem

DE 199 19 881 A 1

Lösemittel oder gegebenenfalls lösemittelfrei miteinander in Kontakt gebracht werden.

18. Komposit enthaltend einen Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 mit einer Temperaturbeständigkeit bis 400°C.

19. Verfahren zur Herstellung einer Komposit-Membran nach Anspruch 16 oder eines Komposites, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran, die aus einem entsprechenden Blend oder allein aus einer der Komponenten aus den Ansprüchen 2, 6, 9, 10, 11 besteht, mit einer die silikatische Komponente enthaltenden Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei beschichtet wird.

20. Verfahren zur Herstellung einer Komposit-Membran nach Anspruch 16 oder eines Komposites, dadurch gekennzeichnet, daß die silikatische Komponente mit einer Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei allein oder aus einem Gemisch der Komponenten aus den Ansprüchen 2, 6, 9, 10 und 11 beschichtet wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines Komposites nach den Ansprüchen 1–20, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Membran und (Elektro)membranverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie in der Umkehrosmose eingesetzt werden und stabil sind gegen mikrobiellen Abbau oder oxidativen Angriff.

22. Verfahren zur Herstellung eines Komposites nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, um die Permeabilität in den daraus hergestellten Membranen zu variieren.

23. Verfahren zur Herstellung eines Komposites nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente mit mindestens zwei verschiedenen basischen Komponenten gemischt wird, wobei die basischen Komponenten hoch- oder niedermolekular sein können.

24. Verfahren nach den Ansprüchen 1–23, dadurch gekennzeichnet, daß die vorhergenannten Komposite zu Formteilen beliebiger Art verarbeitet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

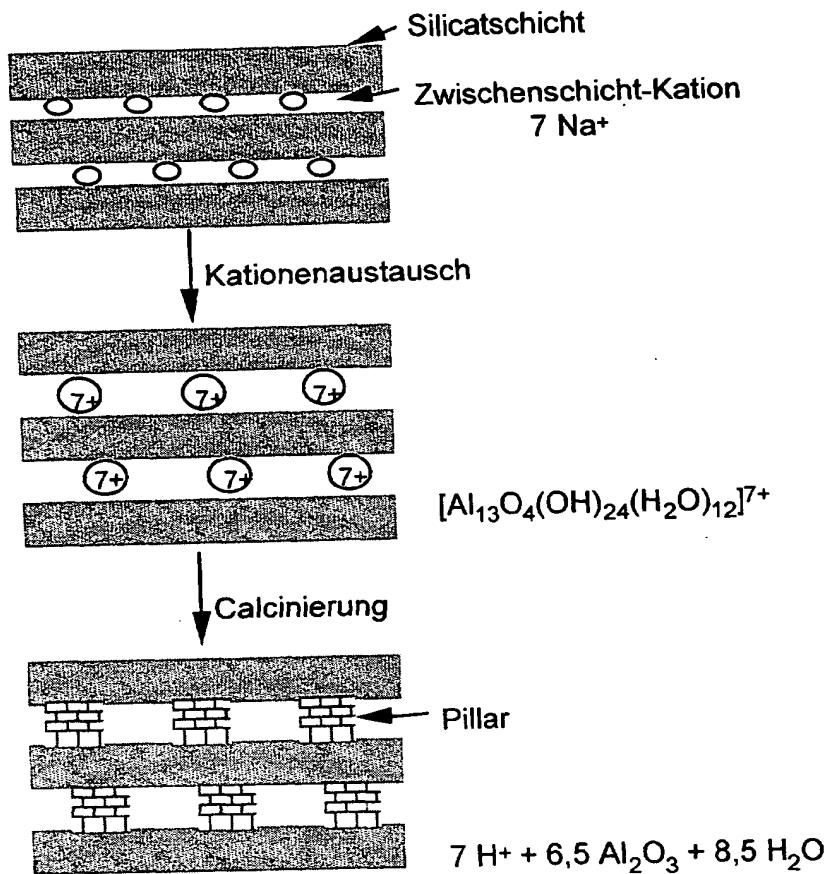
Zeichnungen

Abb. 1: Herstellung von pilliertem Ton